

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3837397 A1

②① Aktenzeichen: P 38 37 397.1
②② Anmeldetag: 3. 11. 88
②③ Offenlegungstag: 10. 5. 90

⑤① Int. Cl. 5:
C07 F 7/08

C 07 F 7/10
C 07 F 7/18
C 08 K 5/54
C 08 J 3/24
C 08 L 83/04
// (C08J 3/24,
C08K 5:54,
C08L 83:04)

DE 3837397 A1

⑦① Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 8000 München, DE

⑦② Erfinder:
Weidner, Richard, Dipl.-Chem. Dr.; Zeller, Norbert,
Dipl.-Chem. Dr.; Deubzer, Bernhard, Dipl.-Chem.
Dr.; Frey, Volker, Dipl.-Chem. Dr., 8263 Burghausen,
DE

⑤④ Neue Organooligosilsesquioxane

Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel
 $[\text{RSiO}_{3/2}]_z$ (I),
worin
z die Zahl 6, 8 oder 10;
R gleiche oder verschiedene Reste der Formeln
-CH₂CH₂-X (II), -CH(CH₃)-X (III) oder -O-Si(R'₂)-Y (IV)
sind, mit der Maßgabe, daß bis zu z-1 der Reste R auch Reste
der Formel -O-SiR'₃ sein können, wobei
X jeweils einen einwertigen bzw. einen halben zweiwertigen
Rest der Formeln
-(R'₂SiO)_nR' (V), $[-(\text{R}'_2\text{SiO})_n]_{1/2}$ (VI), -S-R'' (VII), $[-\text{S}-\text{R}''']_{1/2}$ (XV) oder -CH₂-Z (VIII) bedeuten, und
R', R'', R''', Z, Y und n die in der Beschreibung angegebenen
Bedeutungen haben,
Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie deren
Verwendung.

DE 3837397 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Organooligosilsesquioxane und Verfahren zu deren Herstellung.

Organooligosilsesquioxane sind beispielsweise durch die Arbeiten von M. G. Voronkov et al. (Zhur. Obshechi Khimii 49 (7), Seite 1522 (1979); Dokl. Akad. Nauk. SSSR 281(6), Seite 1374 (1985); ibid. 270(4), Seite 888 (1983)) bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Organooligosilsesquioxane bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Verfahren zur Herstellung von Organooligosilsesquioxanen zu entwickeln. Ferner war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Organooligosilsesquioxane durch chemische Reaktionen zu modifizieren. Schließlich war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Vernetzungsmittel für Silicone und organische Polymere zur Verfügung zu stellen.

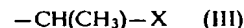
Die vorstehend genannten Aufgaben werden durch die vorliegende Erfindung dadurch gelöst, daß Organooligosilsesquioxane der Formel



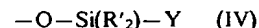
synthetisiert wurden, worin

z die Zahl 6, 8 oder 10;

R gleiche oder verschiedene Reste der Formeln

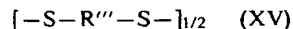
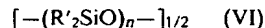
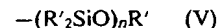


oder

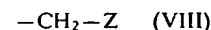


sind, mit der Maßgabe, daß bis zu $z-1$ der Reste R auch Reste der Formel $-O-SiR'_3$ sein können, wobei

X jeweils einen einwertigen bzw. einen halben zweiwertigen Rest der Formeln



oder



R' gleiche oder verschiedene C_1 - bis C_6 -Alkyl-, C_1 - bis C_6 -Alkoxy- oder Phenylreste;

R'' gleiche oder verschiedene C_1 - bis C_{18} -Alkylreste, welche gegebenenfalls durch Reste der Formel (V) oder (VI) substituiert sein können;

R''' gleiche oder verschiedene zweibindige C_1 - bis C_{18} -Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise Alkyl- und/oder Phenylreste;

Z ein Halogenatom oder einen N-gebundenen Aminorest, nämlich $-NH_2$, einen N-Piperidinyl-, N-Piperazinyl-, N-Morpholinylrest, einen C_1 - bis C_6 -N-Monoalkylamino- oder einen C_1 - bis C_6 -Dialkylaminorest;

Y ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls halogenierten C_2 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoffrest oder einen Rest der Formel (II) oder (III) und

n eine ganze Zahl im Wert von mindestens 1 bedeuten.

Beispiele für Reste R' sind C_1 - bis C_6 -Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, t-Butylrest, Pentylreste, wie der n-Pentyl-, sec.-Pentyl-, neo-Pentyl- und t-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest; C_1 - bis C_6 -Alkoxyreste, wie Methoxy-, Ethoxy-, n- und i-Propoxy-, n-, sec- und t-Butoxyreste, n-, sec-, t- und neo-Pentoxyreste, Hexoxyreste, wie der n-Hexoxyrest; sowie Phenylreste. Als Reste R' sind Methyl-, Methoxy- und Ethoxyreste bevorzugt.

Beispiele für Reste R'' sind die als Beispiele für Alkylreste R' genannten Rest, sowie Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n- und der i-Octylrest, Nonyl-, Decyl-, Dodecyl- sowie Octadecylreste. Diese Reste können insbesondere durch Reste der Formeln (V) und (VI) substituiert sein, deren Reste R' Methyl-, Methoxy- und Ethoxyreste sind.

Vorzugsweise bedeuten

R' gleiche oder verschiedene Methyl- oder Methoxy- oder Ethoxygruppen;

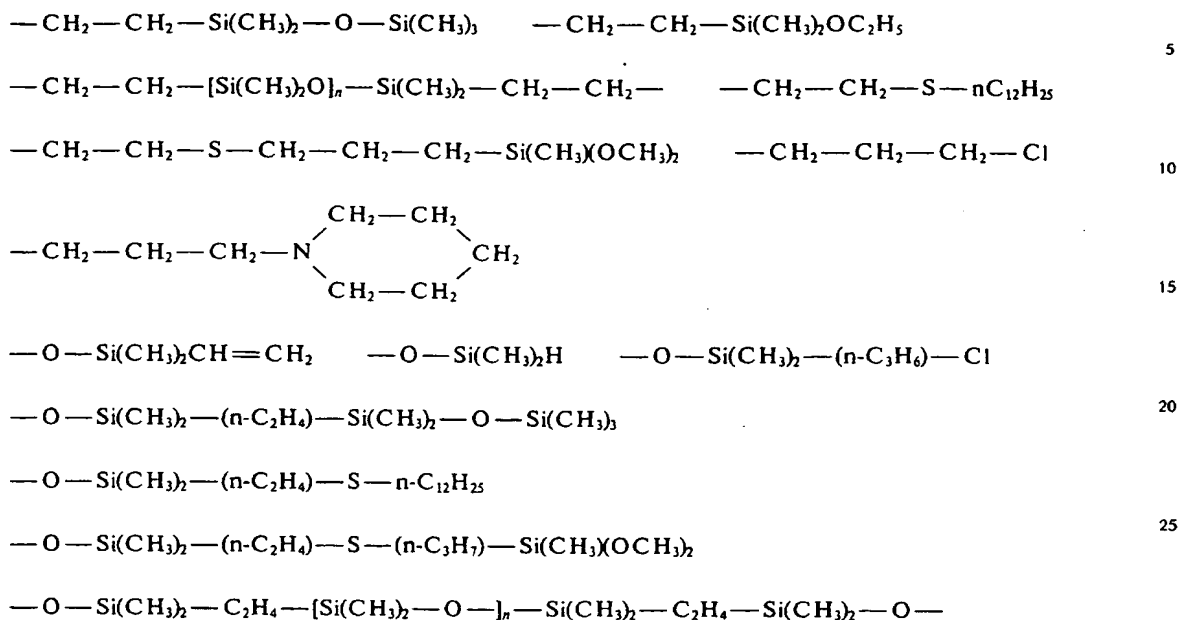
R'' gleiche oder verschiedene C_1 - bis C_{14} -Alkylreste, welche gegebenenfalls durch jeweils einen Rest der Formeln (V) oder (VI) substituiert sein können;

Z ein Chlor- oder Bromatom oder ein N-Piperidinylrest;

Y ein Wasserstoffatom, eine Vinyl-, Allyl-, 3-Chlorpropyl-, 3-Brompropylgruppe oder ein Rest der Formeln (II)

oder (III).

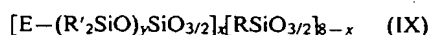
Beispiele für besonders bevorzugte Reste R sind Reste der folgenden Formeln:



wobei n , soweit es direkt hinter einer eckigen Klammer als Index steht, die oben angegebene Bedeutung hat.
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind durch mehrere Verfahren zugänglich.

Verfahren (1)

So können Verbindungen der Formel (I), in denen
R zumindest teilweise ein Rest der Formel (II), (III) oder (IV) ist, worin
X jeweils einen Rest der Formeln (V), (VI), (VII) oder (XV) und
Y einen Rest der Formel (II) oder (III) bedeutet,
durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



worin

x eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 8 ist,

y eine ganze Zahl im Wert von mindestens 0, vorzugsweise im Wert von höchstens 1 ist,
mit Verbindungen der Formel



hergestellt werden, wobei die Reste E in Formel (IX) von den Resten G in Formel (X) verschieden sind und die
Reste E und G entweder Vinylgruppen oder direkt an Siliciumatome bzw. Schwefelatome gebundene Wasser-
stoffatome bedeuten.

Falls im oben genannten Verfahren (1) X jeweils einen Rest der Formel (V) oder (VI) bedeutet (Verfahrens-
variante A, nachfolgend kurz als "Verfahren (1A)" bezeichnet) so wird die Umsetzung vorzugsweise in Gegenwart
von Platinmetallen und/oder deren Verbindungen durchgeführt.

Falls im oben genannten Verfahren (1) X jeweils einen Rest der Formel (VII) oder (XV) bedeutet (Verfahrens-
variante B, nachfolgend kurz als "Verfahren (1B)" bezeichnet) so wird die Umsetzung vorzugsweise in Gegen-
wart von freien Radikalen, insbesondere in Anwesenheit von organischen Peroxiden, Azoverbindungen und/
oder unter Bestrahlung mit hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung wie UV-Licht durchgeführt.

Als Ausgangsstoff für das erfindungsgemäße Verfahren (1) sind Verbindungen der Formel (IX) bevorzugt, für
die y den Wert 0 hat. Insbesondere ist Octavinyl-octasilsesquioxan bevorzugt, welches nach dem Verfahren von
M. G. Voronkov et al. (Zhur. Obshchei Khimii 49 (7), Seite 1522 (1979)) zugänglich ist.

Verfahren (1A)

Als Platinmetalle und/oder deren Verbindungen sind die Metalle Platin, Palladium, Rhodium und Iridium,
deren Legierungen und chemischen Verbindungen sowie deren Gemische bevorzugt. Besonders bevorzugt sind

Platin, dessen Verbindungen und Legierungen, in Substanz oder auf Trägern aufgebracht. Es können hier alle Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Addition von direkt an Si-Atome gebundenen Wasserstoffatomen an aliphatisch ungesättigte Verbindungen eingesetzt wurden. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z. B. PtCl_4 , $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, insbesondere Platin-Divinyltetramethyldisiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethylenpyridinplatindichlorid, Dicyclopentadien-platindichlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-dichlorid sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin, oder Ammonium-Platinkomplexe gemäß EP-B 1 10 370.

Platinkatalysator wird vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 500 Gewichts-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), insbesondere 2 bis 400 Gewichts-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gewicht von Verbindung der Formel (IX), eingesetzt.

Das Verfahren (1A) wird vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 120°C, insbesondere von 30°C bis 100°C durchgeführt. Das Verfahren kann beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 0,1 MPa (abs.), es kann auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Bevorzugt sind Drücke von 0,02 bis 0,2 MPa (abs.), insbesondere von 0,08 bis 0,15 MPa (abs.).

Die Tatsache, daß das oben geschilderte Verfahren (1A) überhaupt zu den erfindungsgemäßen Verbindungen führte, mußte überraschen. M. G. Voronkov et al. (Doklady Akademii Nauk SSSR, Band 270, Nr. 4, Seiten 888–890 (1983); in englischer Sprache veröffentlicht von der Plenum Publishing Corporation, Seite 185–186 (1983)) berichteten, es sei nicht möglich, die Vinylgruppen von Octavinyl-octasilsesquioxan zu hydrosilylieren.

Verfahren (1B)

Als Quelle für freie Radikale, welche vorzugsweise in der Variante B des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden, sind Peroxide, insbesondere organische Peroxide bevorzugt. Beispiele für solche organischen Peroxide sind Peroxyketale, z. B. 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,2-Bis(tert.-butylperoxy)butan und ähnliche, Diacylperoxide, wie z. B. Acetylperoxid, Isobutylperoxid, Benzoylperoxid und ähnliche, Dialkylperoxide, wie z. B. Di-tert.-butylperoxid, Tert.-butyl-cumylperoxid, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan und ähnliche und Perester, wie z. B. Tert.-butylperoxyisopropyl-carbonat und tert.-Butylperbenzoat, sowie Azoverbindungen wie α,α' -Azobisisobutyronitril.

Vorzugsweise werden Peroxide bzw. Azoverbindungen in Mengen von 0,2 Gewichts-% bis 2 Gewichts-%, insbesondere von 0,5 Gewichts-% bis 1,3 Gewichts-%, jeweils bezogen auf das Gewicht von eingesetzter Verbindung der Formel (IX) im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet.

Das Verfahren (1B) wird vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, insbesondere von 20°C bis 150°C durchgeführt. Das Verfahren kann beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 0,1 MPa (abs.), es kann auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Bevorzugt sind Drücke von 0,02 bis 0,2 MPa (abs.), insbesondere von 0,08 bis 0,15 MPa (abs.).

Das Verfahren (1) mit seinen Varianten A und B kann in Anwesenheit oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Falls Lösungsmittel verwendet werden, sind Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120°C bei 0,1 MPa bevorzugt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Wasser; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol; Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Diethylen glycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemische, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylole; Ketone, wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methyl-isobutylketon; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

Die Bezeichnung Lösungsmittel bedeutet nicht, daß sich alle Reaktionskomponenten in diesem lösen müssen. Die Reaktion kann auch in einer Suspension oder Emulsion eines oder mehrerer Reaktionspartner durchgeführt werden. Die Reaktion kann auch in einem Lösungsmittelgemisch mit einer Mischungslücke ausgeführt werden, wobei in jeder der Mischphasen jeweils mindestens ein Reaktionspartner löslich ist.

Für die Variante A des Verfahrens (1) ist ein aprotisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch besonders bevorzugt.

Verfahren (2)

Sollen Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, worin

R ein Rest der Formel (II) ist, worin

X jeweils einen Rest der Formel (VIII) bedeutet, so geschieht dies vorzugsweise durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



worin

Q gleiche oder verschiedene Reste, nämlich C_1 - bis C_6 -Alkoxyreste oder Halogenatome, vorzugsweise Chlor-

oder Bromatome, bedeuten,

in Gegenwart eines polar protischen Lösungsmittels und Säuren oder Basen als Katalysatoren.

Bevorzugte Beispiele für die Reste Q in Formel (XI) sind Methoxy- und Ethoxyreste sowie Chloratome.

Als Katalysatoren sind insbesondere Säuren bevorzugt.

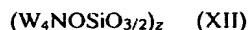
Beispiele für Säuren sind Lewis-Säuren, wie BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , SO_3 , PCl_5 , POCl_3 , FeCl_3 und dessen Hydrate und ZnCl_2 , Phosphornitridchloride; Brönstedt-Säuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Phosphorsäuren, wie ortho-, meta- und Polyphosphorsäuren, Borsäure, selenige Säure, Salpetersäure, Essigsäure, Propionsäure, Halogenessigsäuren, wie Trichlor- und Trifluoressigsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, saure Ionenaustauscher, saure Zeolithe, säureaktivierte Bleicherde, säureaktivierter Ruß, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff und dergleichen mehr.

Als Lösungsmittel sind die oben für Verfahren (1) angegebenen polar protischen Lösungsmittel bevorzugt, insbesondere die dort genannten Alkohole und Wasser.

Das Verfahren (2) wird vorzugsweise bei Temperaturen von -10°C bis $+40^\circ\text{C}$, insbesondere von 0°C bis 25°C durchgeführt. Das Verfahren kann beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 0,1 MPa (abs.), es kann auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Bevorzugt sind Drücke von 0,08 bis 0,2 MPa (abs.), insbesondere von 0,09 bis 0,15 MPa (abs.).

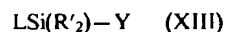
Verfahren (3)

Sollen Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, wobei R einen Rest der Formel (IV) bedeutet, mit der Maßgabe, daß bis zu $z-1$ der Reste R in Formel (I) auch Reste der Formel $-\text{O}-\text{SiR}'_3$ sein können, so geschieht dies vorzugsweise durch Umsetzung von Silicaten der Formel (XII)



worin

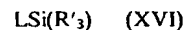
W gleiche oder verschiedene C_1 - bis C_4 -Alkylreste und z 6, 8 oder 10, vorzugsweise die Zahl 8 bedeuten, mit Verbindungen der Formeln (XIII)



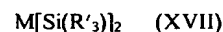
und/oder



gegebenenfalls im Gemisch mit Verbindungen der Formeln (XVI)



und/oder (XVII)



wobei in den obigen Formeln (XIII), (XIV), (XVI) und (XVII) L einen einwertigen Rest, nämlich eine Hydroxylgruppe, ein Halogenatom oder eine gegebenenfalls durch bis zu zwei Alkylreste mit jeweils bis zu 12 C-Atomen substituierte Aminogruppe;

M einen zweiwertigen Rest, nämlich eine gegebenenfalls durch einen Alkylrest mit bis zu 12 C-Atomen substituierte Iminogruppe, eine Gruppe der Formel $-\text{O}-$ oder $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ bedeuten und R' und Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

Vorzugsweise steht L für eine Hydroxylgruppe; vorzugsweise steht M für eine Gruppe der Formel $-\text{O}-$.

Die Herstellung von Silicaten der Formel (XII) ist von D. Hoebbel und W. Wieker (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 384, Seite 43—52 (1971)) und I. Hasegawa und S. Sakka (Journal of Molecular Liquids 34, Seite 307—315 (1987)) beschrieben. Die Darstellung gelingt beispielsweise durch Hydrolyse von Tetraethylsilicat in wäbrigem Methanol in Gegenwart von Tetraalkylammoniumhydroxiden, wobei durch geeignete Wahl des Tetraalkylammoniumhydroxids und der Gewichtsverhältnisse der Reaktanden selektiv Moleküle der Formel (XII) dargestellt werden können, für die z 6, 8 oder 10 bedeutet.

Das erfindungsgemäße Verfahren (3) wird vorzugsweise in Gegenwart eines sauren Katalysators durchgeführt.

Beispiele für solche sauren Katalysatoren sind die für Verbindung (2) als Beispiele für Säuren genannten Stoffe, insbesondere Salzsäure.

Verfahren (3) wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel, insbesondere in einem polar protischen Lösungsmittel durchgeführt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind die für Verfahren (2) als bevorzugt genannten Beispiele von Lösungsmitteln.

Als Lösungsmittel sind die oben für Verfahren (1) angegebenen polar protischen Lösungsmittel bevorzugt, insbesondere die dort genannten Alkohole und Wasser.

Es ist insbesondere bevorzugt, die Silicate der Formel (XII) mit Verbindungen der Formel (XIV), gegebenen-

falls im Gemisch mit Verbindungen der Formel (XVII), umzusetzen.

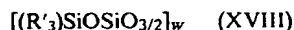
Ganz besonders bevorzugt als Verbindungen der Formel (XIV) sind 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, 1,1,3,3-tetramethyldisiloxan sowie 1,3-Di(γ -chlorpropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan.

Ganz besonders bevorzugt als Verbindung der Formel (XVII) ist Hexamethyldisiloxan.

Das Verfahren (3) wird vorzugsweise bei Temperaturen von -10°C bis $+70^{\circ}\text{C}$, insbesondere von 0°C bis 40°C durchgeführt. Das Verfahren kann beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 0,1 MPa (abs.), es kann auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Bevorzugt sind Drücke von 0,08 bis 0,2 MPa (abs.), insbesondere von 0,09 bis 0,15 MPa (abs.).

Verfahren (4)

Sollen Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, wobei R einen Rest der Formel (IV) bedeutet, und z für die Zahl 8 oder 10 steht, mit der Maßgabe, daß bis zu $z-1$ der Reste R in Formel (I) auch Reste der Formel $-\text{O}-\text{SiR}'_3$ sein können, so geschieht dies vorzugsweise durch Umsetzung von Silicaten der Formel (XVIII)



worin R' die für die Formeln (V) und (VI) angegebene Bedeutung hat und w für die Zahl 8 oder 10 steht,

mit einer oder mehreren Verbindungen der oben im Abschnitt "Verfahren (3)" beschriebenen Formeln (XIII) und/oder (XIV).

Als Verbindungen der Formel (XVIII) sind insbesondere solche der Formel (XIX) bevorzugt:



worin w die für Formel (XVIII) angegebene Bedeutung hat und vorzugsweise den Wert 8 besitzt.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel (XIX) ist in dem im Abschnitt "Verfahren (3)" zitierten Artikel von D. Hoebbel und W. Wieker beschrieben. Sie gelingt durch Silylieren von Verbindungen der Formel (XII) mit Hexamethyldisiloxan in saurer, Isopropanol enthaltender Lösung.

Es ist bevorzugt, Verbindungen der Formel (XVIII), also insbesondere solche der Formel (XIX), mit Verbindungen der Formel (XIV) umzusetzen.

Ganz besonders bevorzugt als Verbindungen der Formel (XIV) sind 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, 1,1,3,3-tetramethyldisiloxan sowie 1,3-Di(γ -chlorpropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan.

Vorzugsweise wird das Verfahren (4) in Gegenwart von saurem Katalysator durchgeführt.

Bevorzugt als saure Katalysatoren sind die im Abschnitt "Verfahren (2)" als Beispiele genannten Brönstedt- und Lewis-Säuren, insbesondere säureaktivierte Bleicherde, HCl und saure makroretikuläre Harze, wie beispielsweise Amberlyst® 15 (erhältlich bei Janssen Chimica, D-4054 Nettetal 2).

Die Umsetzung kann ohne Lösungsmittel bzw. mit einem Reaktanden als Lösungsmittel durchgeführt werden, was bevorzugt ist. Soll (zusätzlich) Lösungsmittel verwendet werden, so sind die im Abschnitt "Verfahren (1B)" genannten Lösungsmittel (Gemische) bevorzugt.

Das Verfahren (4) wird vorzugsweise bei Temperaturen von -20°C bis $+200^{\circ}\text{C}$, insbesondere von 20°C bis 100°C durchgeführt. Das Verfahren kann beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 0,1 MPa (abs.), es kann auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Bevorzugt sind Drücke von 0,08 bis 0,2 MPa (abs.), insbesondere von 0,09 bis 0,15 MPa (abs.).

Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator, falls ein solcher verwendet wird, vorzugsweise entfernt. Ist der Katalysator fest und in der Reaktionsmischung nicht löslich, so wird er vorzugsweise durch Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt.

Anschließend oder gleichzeitig wird vorzugsweise Lösungsmittel, falls verwendet, und/oder nicht umgesetzte Ausgangssubstanzen aus dem Reaktionsgemisch entfernt, insbesondere durch Destillation.

Verwendung

Die erfindungsgemäßen bzw. nach den erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren und auch andere Organohexasilsesquioxane, Organooctasilsesquioxane und/oder Organodecasilsesquioxane, deren Organogruppen olefinisch ungesättigt sind oder direkt an Silicium- oder Schwefelatome gebundene Wasserstoffatome und/oder direkt an Siliciumatome gebundene Alkoxygruppen enthalten, können als Vernetzungsmittel für Polymere verwendet werden, insbesondere für Silicone.

Alle vorstehend aufgeführten Reaktionsteilnehmer und Hilfschemikalien können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Es können beispielsweise Gemische von Verbindungen der Formel (IX), von Verbindungen der Formel (X), von Verbindungen der Formel (XI), von Verbindungen der Formel (XII), von Verbindungen der Formel (XIII), von Verbindungen der Formel (XIV) eingesetzt werden, Gemische von Katalysatoren, von Lösungsmitteln, von organischen Peroxiden bzw. Azoverbindungen eingesetzt werden.

In den nachfolgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben,

- a) alle Mengenangaben auf das Gewicht bezogen;
- b) alle Drücke 0,10 MPa (abs.);
- c) alle Temperaturen 20°C .

DE 38 37 397 A1

Beispiel 1

Umsetzung von Octavinyl octasilsesquioxan mit Pentamethyldisiloxan

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden unter Stickstoffatmosphäre 2,00 g ($3,16 \cdot 10^{-3}$ Mol) Octavinyl octasilsesquioxan (erhältlich gemäß dem eingangs als erstes angeführten Zitat von Voronkov), in 50 ml Toluol gelöst, vorgelegt und mit 0,03 ml Katalysatorlösung (Lösung eines Platin-Olefin-Komplexes mit einem Platingehalt von 40 mg pro 1 ml) versetzt.

Der Kolbeninhalt wurde auf 80°C erwärmt und anschließend 7,50 g ($50,56 \cdot 10^{-3}$ Mol) Pentamethyldisiloxan (erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, D-8000 München 22) langsam zugetropft. Dann ließ man nach weiterer Zugabe von 0,03 ml Katalysatorlösung 6 h bei 80°C rühren. Nach Entfernung von Toluol und überschüssigem Pentamethyldisiloxan erhielt man 5,71 g an rohem Additionsprodukt, das durch Umkristallisation aus Ethanol weiter gereinigt werden konnte.

Ausbeute: 2,39 g (42% der Theorie).

Das dabei erhaltene Produkt ist kristallin und weist einen Schmelzpunkt von 83–84°C auf.

Nach ^1H -NMR-Daten findet zu 9,2 Mol-% α -Addition statt. Das Gelpermeationschromatogramm zeigt die für eine einheitliche Substanz charakteristische enge Halbwertsbreite.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind keine vinylgebundenen Si-Atome mehr detektierbar.

IR-Spektrum: asymmetrische Si–O–Si-Streckschwingung des Siloxankäfiggerüsts bei 1130 cm^{-1} .

Beispiel 2

Umsetzung von Octavinyl octasilsesquioxan mit Dimethylmonoethoxysilan

Analog wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 2,50 g ($3,95 \cdot 10^{-3}$ Mol) Octavinyl octasilsesquioxan, gelöst in 32 ml Toluol, vorgelegt, mit 0,02 ml Katalysatorlösung (Katalysator wie in Beispiel 1, nur mit einem Platingehalt von 10 mg pro ml) versetzt, auf 90°C erwärmt und 6,6 g ($63,46 \cdot 10^{-3}$ Mol) Dimethylmonoethoxysilan langsam zudosiert. Nach weiterer Zugabe von 0,02 ml Katalysatorlösung wurde 3 h bei 80–90°C gerührt. Nach Entfernung von Toluol und nicht umgesetztem Silan erhielt man 5,4 g 93% der Theorie) eines hochviskosen Öls.

Nach ^1H -NMR-Daten fand zu 9,5 Mol-% α -Addition statt. Das Gelpermeationschromatogramm, ^1H -, ^{29}Si -NMR- und IR-Daten bestätigen die Bildung des Additionsprodukts.

Beispiel 3

Vernetzung eines α,ω -H-Polydimethylsiloxans mit Octavinyl octasilsesquioxan

Octavinyl octasilsesquioxan wurde mit einem α,ω -H-Polydimethylsiloxan (mittlere Zahl an Dimethylsiloxeyneinheiten $\bar{n}=200$) im Molverhältnis 1 : 4 unter Zugabe der den beiden Komponenten entsprechenden Gewichtsmengen an Chloroform zu einer homogenen Lösung vermischt und mit bezogen auf eingesetztes Octavinyl octasilsesquioxan 36 Gew.-% einer Katalysatorlösung (Katalysator wie in Beispiel 1, nur mit einem Platingehalt von 1 mg pro 1 ml) versetzt. Die Lösung wurde auf einen Glasträger in einer Schichtdicke aufgebracht, daß nach zweistündigem Erwärmen auf 40°C bei Normaldruck ein etwa 2 mm dicker Film resultierte. Der so erhaltene transparente Film ist vernetzt und zeigt elastomere Eigenschaften. Ein Vergleichsversuch unter den angegebenen Bedingungen jedoch ohne Zugabe von Octavinyl octasilsesquioxan führte zu keiner Vernetzung.

Der vernetzte Film wurde anschließend bei 2 h und 100°C bei Normaldruck und 12 h bei 100°C im Vakuum (100 Pa) zur Entfernung von restlichem Lösungsmittel nachbehandelt.

Zur Charakterisierung des Vernetzungsgrads wurde der reziproke Gleichgewichtsquellwert $1/Q$ herangezogen gemäß DIN 53 521, der folgendermaßen definiert ist:

$$1/Q = \frac{a}{b-a}$$

a: Gewicht des gequollenen Probekörpers nach vollständiger Trocknung

b: Gewicht des gequollenen Probekörpers

Probekörper des vernetzten Films wurden in Toluol bei 25°C 12 Tage lang gequollen. Aus dem Gewicht des ungequollenen Probekörpers und dem Gewicht des gequollenen Probekörpers nach vollständiger Trocknung ließ sich der unvernetzte Anteil bestimmen.

Mittelwert aus 3 Messungen:

$1/Q=0,355$; löslicher Anteil: 3,7%.

Beispiel 4

Radikalische Addition von 1-Dodecanthiol an Octavinyl octasilsesquioxan

DE 38 37 397 A1

2 g ($3,2 \cdot 10^{-3}$ Mol) Octavinyl-octasilsesquioxan wurden in 50 ml Toluol gelöst, mit 5,3 g ($26,2 \cdot 10^{-3}$ Mol) 1-Dodecanthiol (erhältlich bei Janssen Chimica, D-4054 Nettetal 2) und 25 mg α, α' -Azobis-isobutyronitril versetzt und unter Stickstoffatmosphäre 6 h auf 80°C erwärmt. Nach Entfernung des Toluols bei Unterdruck blieben 7,26 g eines festen Rückstands.

¹H-NMR- und ²⁹Si-NMR-Daten bestätigten die Addition der SH-Gruppierung an die Vinylgruppe unter Erhalt des Siloxanrückgerüsts.

Beispiel 5

Addition von γ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan an Octavinyl-octasilsesquioxan

2 g ($3,2 \cdot 10^{-3}$ Mol) Octavinyl-octasilsesquioxan wurden in 60 ml Toluol gelöst, mit 4,64 g ($25,7 \cdot 10^{-3}$ Mol) γ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan (erhältlich als Wacker Silan GF 75 bei der Wacker-Chemie GmbH, D-8000 München) versetzt und unter Stickstoffatmosphäre bei 25°C 6 h mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Überschüssiges Silan und Toluol wurden anschließend durch Destillation bei vermindertem Druck entfernt.

Als Rückstand blieben 6,38 g eines viskosen Öls.

¹H-NMR- und ²⁹Si-NMR-Daten bestätigten die Addition der SH-Gruppierung an die Vinylgruppe unter Erhalt des Siloxanrückgerüsts.

Beispiel 6

Synthese von Octa(γ -chlorpropyl)octasilsesquioxan

In einem 2 l Kolben mit Tropftrichter wurden 1 l Methanol vorgelegt und langsam mit 45 g γ -Chlorpropyltrichlorsilan (erhältlich als Wacker Silan GF 15 bei der Wacker-Chemie GmbH, D-8000 München) versetzt. Nach Zugabe von 28 ml konzentrierter Salzsäure wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt.

Nach einiger Zeit bildete sich ein kristalliner Niederschlag, der nach 12 Tagen abgesaugt und mit Methanol gewaschen wurde. Die Ausbeute beträgt 7,15 g (26% der Theorie). Das Produkt besitzt einen Schmelzpunkt von 206°C. Chlorgehalt Theorie: 27,4%, gef.: 27,6%. Das Gelchromatogramm zeigte eine monodisperse Verbindung an. IR-, ¹H- und ²⁹Si-NMR-Daten und die dampfdruckosmotrische Molmassenbestimmung (gefunden: 930 g/mol, Theorie: 1036 g/mol) bestätigten die Bildung von Octa(γ -chlorpropyl)octasilsesquioxan.

Die Darstellung des Oligosilsesquioxans gelang auch ausgehend von γ -Chlorpropyltrichlorsilan; nach 3 Monaten Reaktionszeit erreichte man hier eine Ausbeute von 40% der Theorie.

Beispiel 7

Umsetzung von Octa(γ -chlorpropyl)octasilsesquioxan mit Piperidin

In einem 100 ml Kolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer wurden 7 g ($6,76 \cdot 10^{-3}$ Mol) Octa(γ -chlorpropyl)octasilsesquioxan mit 70 g (0,822 Mol) Piperidin versetzt und unter Stickstoffatmosphäre 16 h unter ständigem Rühren auf 105°C erwärmt. Anschließend wurde der angefallene Feststoff (Piperidin-Hydrochlorid und Teile des gewünschten Produkts) abfiltriert und das Filtrat bei vermindertem Druck eingedampft (Rückstand 4,12 g). Der Rückstand der Filtration wird zur Entfernung des Piperidin-Hydrochlorids mehrmals mit Wasser gewaschen. An rohem Substitutionsprodukt ergaben sich insgesamt 9,02 g (94% der Theorie). Dieses wurde aus Heptan umkristallisiert.

Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigte die vollständige nukleophile Substitutionsreaktion an der γ -Chlorpropylgruppe.

Beispiel 8

Synthese von Octa(vinyl-dimethylsiloxy)octasilsesquioxan $[(H_2C=CH)(CH_3)_2SiOSiO_3/2]_8$

a) 82,2 g gefällte Kieselsäure wurden mit 1250 ml 10%iger wäßriger Tetramethylammoniumhydroxidlösung versetzt. Nach Rühren des Gemischs 16 h lang bei 25°C und 8 h bei 50°C erhielt man eine klare Lösung. Die Lösung wurde bis auf zwei Drittel ihres Ausgangsvolumens eingeeengt und das enthaltene Tetramethylammoniumsilikat bei 4°C zur Kristallisation gebracht. Man erhielt 359,5 g noch wasserhaltiges Tetramethylammoniumsilikat.

b) 160 g dieses Tetramethylammoniumsilikats wurden portionsweise zu einem gut gerührten Gemisch aus 450 ml H₂O, 1000 ml Isopropanol, 1700 ml (1387 g) 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (erhältlich als Wacker Siloxan VS12 bei der Wacker-Chemie GmbH, D-8000 München) und 550 ml konzentrierter Salzsäure gegeben und anschließend das Reaktionsgemisch 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden die Phasen getrennt, die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vollständig eingedampft. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 64 g einer kristallinen Substanz (69% der Theorie, bezogen auf die eingesetzte Kieselsäure), die nach dampfdruckosmotrischen Messungen eine Molmasse von $1120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufweist. Das GPC-Diagramm zeigt eine einheitliche Verbindung an. Die ¹H-, ²⁹Si-NMR- und IR-Daten stehen mit der Struktur von Octa(vinyl-dimethylsiloxy)octasilsesquioxan in Einklang.

DE 38 37 397 A1

Beispiel 9

Synthese von Octa(dimethylsiloxo)octasilsesquioxan $[H(CH_3)_2SiOSiO_{3/2}]_8$

160 g des gemäß Beispiel 8a) hergestellten Tetramethylammoniumsilikats wurden portionsweise zu einem gut gerührten Gemisch aus 400 ml H_2O , 1000 ml Isopropanol, 1500 ml (1136 g) 1,1,2,2-Tetramethyldisiloxan (erhältlich als Wacker Siloxan HSi2 bei der Wacker-Chemie GmbH, D-8000 München) und 200 ml 10%iger Salzsäure gegeben und anschließend das Reaktionsgemisch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 8b) beschrieben. Das erhaltene Silylierungsprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert.

Man erhielt 52,0 g einer kristallinen Substanz (67% der Theorie, bezogen auf die eingesetzte Kieselsäure), die nach dampfdruckosmetrischen Messungen eine Molmasse von $1150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufwies. Das GPC-Diagramm zeigte eine einheitliche Verbindung an. Die 1H -, ^{29}Si -NMR- und IR-Daten stehen mit der Struktur von Octa(dimethylsiloxo)octasilsesquioxan in Einklang.

Aktiver Wasserstoffgehalt: Theorie: 0,79 Gew.-%, gef.: 0,75 Gew.-%.

Überraschenderweise erfolgte bei den obigen Reaktionsbedingungen keine Abspaltung von direkt an Si-Atome gebundenen Wasserstoffatomen.

Beispiel 10

Synthese von Octa(γ -chlorpropyldimethylsiloxo)octasilsesquioxan $[ClCH_2CH_2CH_2(CH_3)_2SiOSiO_{3/2}]_8$

7,8 g des gemäß Beispiel 8a) hergestellten Tetramethylammoniumsilikats wurden portionsweise zu einem gut gerührten Gemisch aus 20 ml H_2O , 60 ml Isopropanol, 100 ml (99 g) 1,3-Di(γ -chlorpropyl)-1,1,2,2-tetramethyldisiloxan und 30 ml konzentrierter Salzsäure gegeben und anschließend das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 48 h gerührt.

Dann wurden die Phasen getrennt, die organische Phase mehrmals mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend überschüssiges Disiloxan bei vermindertem Druck abdestilliert. Als Rückstand blieben 4,5 g einer viskosen, farblosen Flüssigkeit, die nach GPC-, 1H - und ^{29}Si -NMR-Daten die gewünschte Verbindung in hohen Anteilen enthielt.

Beispiel 11

Umsetzung von Octa(vinyldimethylsiloxo)octasilsesquioxan (erhältlich gemäß Beispiel 8) mit Pentamethyldisiloxan

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1,5 g ($1,2 \cdot 10^{-3}$ Mol) Octa(vinyldimethylsiloxo)octasilsesquioxan in 15 ml Toluol mit 2,8 g Pentamethyldisiloxan ($18,9 \cdot 10^{-3}$ Mol) versetzt. Nach Zugabe von 2,25 ml Katalysatorlösung (Norbornadien-Pt-Komplex in CH_2Cl_2 mit einem Pt-Gehalt von 0,2 mg Platin pro 1 ml Lösung) wurde das Reaktionsgemisch 4,5 h auf $35^\circ C$ erwärmt. Anschließend wurde Toluol und überschüssiges Pentamethyldisiloxan im Vakuum abdestilliert.

Ausbeute an viskosem Rohprodukt: 2,94 g

GPC- und 1H -NMR-Daten bestätigen den Ablauf der Hydrosilylierungsreaktion. Die Auswertung des 1H -NMR-Spektrums ergab einen Anteil an α -Additionsprodukt von 10 Mol-%.

Beispiel 12

Radikalische Addition von 1-Dodecanthiol (erhältlich bei Janssen Chimica, D-4054 Nettetal 2) an Octa(vinyldimethylsiloxo)octasilsesquioxan

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4 g ($3,3 \cdot 10^{-3}$ Mol) Octa(vinyldimethylsiloxo)octasilsesquioxan (hergestellt gemäß Beispiel 8) in 50 ml Toluol mit 5,4 g ($26,7 \cdot 10^{-3}$ Mol) 1-Dodecanthiol und 25 mg α, α' -Azo-bisisobutyronitril versetzt und 8,5 h auf $80^\circ C$ erwärmt.

Anschließend wurde Toluol bei vermindertem Druck abdestilliert. Als Rückstand blieb ein öliges Produkt. GPC-, 1H -NMR- und ^{29}Si -NMR-Daten bestätigen, daß 1-Dodecanthiol an die Vinylgruppe unter Erhalt des Käfiggerüsts addiert wurde.

Beispiel 13

Radikalische Addition von γ -Mercaptopropyldimethylmethoxysilan an Octa(vinyldimethylsiloxo)octasilsesquioxan

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2 g ($1,6 \cdot 10^{-3}$ Mol) Octa(vinyldimethylsiloxo)octasilsesquioxan (hergestellt gemäß Beispiel 8) in 25 ml Toluol mit 2,35 g ($14,3 \cdot 10^{-3}$ Mol) γ -Mercaptopropyldimethylmethoxysilan

versetzt und bei 25°C 5,5 h mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt.

Anschließend wurde Toluol und überschüssiges Silan bei vermindertem Druck abdestilliert.

Als Rückstand blieben 4,2 g eines viskosen Öls. Die analytischen Daten ($^1\text{H-NMR}$, $^{29}\text{Si-NMR}$) bestätigen die Addition der Mercapto-Gruppe an die Doppelbindung.

Beispiel 14

Vernetzung von α,ω -H-Polydimethylsiloxanen mit Octa(vinyldimethylsiloxy)octasilsesquioxan

Octa(vinyldimethylsiloxy)octasilsesquioxan wurde jeweils mit α,ω -H-Polydimethylsiloxanen unterschiedlicher mittlerer Kettenlänge (mittlere Zahl an Dimethylsiloxyeinheiten \bar{n} : 8, 34, 95, 200) im molaren Verhältnis 1 : 4 unter Zugabe von einer zum Lösen von Octa(vinyldimethylsiloxy)octasilsesquioxan ausreichenden Menge Toluol zu einer homogenen Lösung vermischt und mit bezogen auf 1 Mol Octa(vinyldimethylsiloxy)octasilsesquioxan 49 ml einer Katalysatorlösung (Lösung eines Pt-Olefin-Komplexes mit einem Pt-Gehalt von 10 mg Pt pro 1 ml 1-Octen) versetzt. Die Lösung wurde auf einen Glasträger in einer Schichtdicke aufgebracht, daß nach einstündigem Erhitzen auf 100°C bei Normaldruck ein etwa 5 mm dicker Film resultierte. Der vernetzte Film wurde anschließend 15 h bei 100°C unter Vakuum (100 Pa) zur Entfernung von Restlösungsmittel nachbehandelt.

Je nach verwendetem α,ω -H-Polydimethylsiloxan besaßen die vernetzten Filme spröde bis elastomere Eigenschaften. Zur Charakterisierung des Vernetzungsgrads wurden die vernetzten Filme bei 25°C 12 Tage lang in Toluol gequollen.

Die einzelnen Daten sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

$\text{H}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	Eigenschaften der Produkte	reziproker Gleichgewichtsquellwert $1/Q$ gemäß DIN 53 521	löslicher Anteil Anteil in Gew.-%
8	transparent, sehr spröde, harzähnlich	1,288	2,3
34	transparenter, noch spröder, teilweise zusammenhängender Film	0,563	3,5
95	transparenter zusammenhängender Film gewisser Elastizität	0,263	—
200	transparenter elastomerer Film	0,223	6,4

Beispiel 15

Synthese von $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_4[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8-x(\text{SiO}_3/2)_8$

30 g des gemäß Beispiel 8a) hergestellten Tetramethylammoniumsilicats wurden portionsweise zu einem gut gerührten Gemisch aus 72 ml H_2O , 180 ml Isopropanol, 90 ml konzentrierte Salzsäure, 134,2 ml (102,1 g = 0,63 Mol) Hexamethyldisiloxan und 143,6 ml (117,1 g = 0,63 Mol) 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan gegeben und anschließend das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden die Phasen getrennt, die organische Phase mehrmals mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, vollständig eingedampft und bei 80°C/100 Pa getrocknet.

Man erhielt 13,62 g einer kristallinen Substanz, die laut Gaschromatogramm ein Gemisch unterschiedlich substituierter Kieselsäureorganosilylester darstellt.

Beispiel 16

Synthese von $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_4[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8-x(\text{SiO}_3/2)_8$

1 g ($8,85 \cdot 10^{-3}$ Mol) Octa(trimethylsiloxy)octasilsesquioxan (erhältlich gemäß D. Hoebe, W. Wieker, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 384, 43 (1971)) werden in 50 ml (40,5 g = 0,217 Mol) 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan gelöst, mit 0,1 g säureaktivierter Bleicherde (Tonsil Optimum FF, Fa. Süd-Chemie, D-8000 München) versetzt und die Mischung 20 h bei 60°C gerührt. Anschließend wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Als Rückstand blieben 1,01 g einer kristallinen Substanz, die laut Gaschromatogramm ein Gemisch unterschiedlich substituierter Kieselsäureorganosilylester der obigen Zusammensetzung darstellt.

Beispiel 17

Synthese von Deca(dimethylsiloxy)dexasilsesquioxan $[\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSiO}_3/2]_{10}$

a) Synthese des Tetra-n-butylammoniumsilicats

490 g (500 ml) 40%ige wäßrige Tetra-n-butylammoniumhydroxidlösung (Fa. Fluka, D-7910 Neu-Ulm) wurde mit 700 ml Wasser verdünnt und mit 223,2 g (238,7 ml = 1,07 Mol Si) Tetraethoxysilan langsam versetzt. Anschließend wurde die Mischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach engte man destillativ auf 64,9% der ursprünglichen Gesamtmenge ein und brachte die Lösung bei 4°C zur Kristallisation.

b) Silylierung

50 g des gemäß a) hergestellten Tetra-n-butylammoniumsilicats wurden bei 5°C langsam zu einem Gemisch aus 250 ml (189,3 g) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (erhältlich als Wacker Siloxan HSi₂ bei der Wacker-Chemie GmbH, D-8000 München), 130 ml (112,2 g) Dimethylchlorsilan und 50 ml Isopropanol gegeben. Anschließend wurde bei Raumtemperatur 6,5 h lang gerührt. Dann versetzte man mit 300 ml Eiswasser, wusch die organische Phase neutral, trocknete über Natriumsulfat, filtrierte ab und entfernte das Lösungsmittel bei 60°C/1500 Pa. Es blieben 8,5 g einer zähen Kristallmasse. Kristallisation aus wenig 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan lieferte 1,86 g der Titelverbindung (25% d. Theorie).

Die analytischen Daten stehen mit der Struktur von Deca(dimethylsiloxy)octasilsesquioxan in Einklang.

Beispiel 18

Synthese von Deca(vinyldimethylsiloxy)decasilsesquioxan $[(H_3C_2)(CH_3)_2SiOSiO_{3/2}]_{10}$

Beispiel 17 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß in Schritt b) statt 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Dimethylchlorsilan eine äquivalente Menge an 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan und Vinyldimethylchlorsilan eingesetzt wurden. Erhalten wurde das Titelprodukt.

Beispiel 19

Synthese von Hexa(dimethylsiloxy)dexasilsesquioxan $[HSi(CH_3)_2OSiO_{3/2}]_6$

a) Synthese des Tetraethylammoniumsilicats

412 g (400 ml) 40%ige wäßrige Tetraethylammoniumhydroxidlösung (Fa. Fluka, D-7910 Neu-Ulm) wurde mit 200 ml Wasser verdünnt und langsam mit 225 g (240,6 ml = 1,08 Mol Si) Tetraethoxysilan versetzt. Anschließend ließ man 24 h bei Raumtemperatur rühren. Man engte dann destillativ auf 45,2% des ursprünglichen Gewichts ein und brachte die Lösung bei 4°C zur Kristallisation.

b) Silylierung

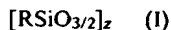
Zu einer auf 5°C gekühlten Mischung von 80 ml (60,6 g) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (Wacker-Chemie GmbH), 80 ml (69,1 g) Dimethylchlorsilan (Wacker-Silan M2 der Wacker-Chemie GmbH) und 160 ml Dimethylformamid wurden bei 5°C 22 g des o. g. Tetraethylammoniumsilicats innerhalb von 20 min zugegeben. Die Temperatur stieg dabei von 5°C auf 15°C. Anschließend wurde 1 h 5°C gerührt. Dann wurde mit 2 ml Eiswasser versetzt, die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei 60°C/1500 Pa abdestilliert. Es blieb eine klare viskose Flüssigkeit zurück, aus der sich bei Abkühlen Kristalle ausschieden, die dann abfiltriert wurden.

Ausbeute: 1,63 g (20% d. Theorie)

Die analytischen Daten stehen mit der Struktur von Hexa(dimethylsiloxy)hexasilsesquioxan in Einklang.

Patentansprüche

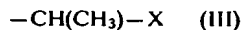
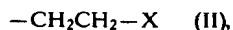
1. Verbindungen der Formel



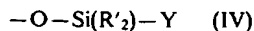
worin

z die Zahl 6, 8 oder 10;

R gleiche oder verschiedene Reste der Formeln

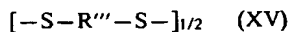
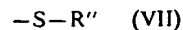
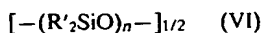
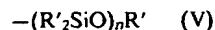


oder

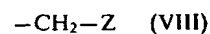


sind, mit der Maßgabe, daß bis zu $z-1$ der Reste R auch Reste der Formel $-O-SiR'_3$ sein können, wobei

X jeweils einen einwertigen bzw. einen halben zweiwertigen Rest der Formeln



oder



R' gleiche oder verschiedene C₁- bis C₆-Alkyl-, C₁- bis C₆-Alkoxy- oder Phenylreste;

R'' gleiche oder verschiedene C₁- bis C₁₈-Alkylreste, welche gegebenenfalls durch Reste der Formel (V) oder (VI) substituiert sein können;

R''' gleiche oder verschiedene zweibindige C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise Alkylen- und/oder Phenylenreste;

Z ein Halogenatom oder einen N-gebundenen Aminorest, nämlich —NH₂, einen N-Piperidinyl-, N-Piperazinyl-, N-Morpholinylrest, einen C₁- bis C₆-N-Monoalkylamino- oder einen C₁- bis C₆-Dialkylaminorest;

Y ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls halogenierten C₂- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffrest oder einen Rest der Formel (II) oder (III) und

n eine ganze Zahl im Wert von mindestens 1 bedeuten.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin

R' gleiche oder verschiedene Methyl- oder Methoxy- oder Ethoxygruppen;

R'' gleiche oder verschiedene C₁- bis C₁₄-Alkylreste, welche gegebenenfalls durch jeweils einen Rest der Formeln (V) oder (VI) substituiert sein können;

Z ein Chlor- oder Bromatom oder ein N-Piperidinylrest;

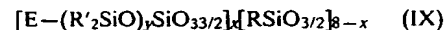
Y ein Wasserstoffatom, eine Vinyl-, Allyl-, 3-Chlorpropyl-, 3-Brompropylgruppe oder ein Rest der Formeln (II) oder (III), bedeuten.

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei in Formel (I)

R zumindest teilweise ein Rest der Formel (II), (III) oder (IV) ist, worin

X jeweils einen Rest der Formeln (V), (VI), (VII) oder (XV) und

Y einen Rest der Formel (II) oder (III) bedeutet, durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



worin

x eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 8 ist,

y eine ganze Zahl im Wert von mindestens 0, vorzugsweise im Wert von höchstens 1 ist, mit Verbindungen der Formel



wobei die Reste E in Formel (IX) von den Resten G in Formel (X) verschieden sind und die Reste E und G entweder Vinylgruppen oder direkt an Siliciumatome bzw. Schwefelatome gebundene Wasserstoffatome bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 3 zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), wobei

R zumindest teilweise ein Rest der Formel (II) oder (III) ist, worin

X jeweils einen Rest der Formel (V) oder (VI) bedeutet und die Umsetzung in Gegenwart von Platinmetallen und/oder deren Verbindungen durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), wobei

X jeweils einen Rest der Formel (VII) oder (XV) bedeutet,

und die Umsetzung in Gegenwart von freien Radikalen, insbesondere in Anwesenheit von organischen Peroxiden, Azoverbindungen und/oder unter Bestrahlung mit hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung wie UV-Licht durchgeführt wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), wobei

R ein Rest der Formel (II) ist, worin

X jeweils einen Rest der Formel (VIII) bedeutet, durch Umsetzung von Verbindungen der Formel

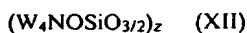


worin

Q gleiche oder verschiedene Reste, nämlich C₁- bis C₆-Alkoxyreste oder Halogenatome, vorzugsweise Chlor- oder Bromatome, bedeuten,

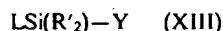
in Gegenwart eines polar protischen Lösungsmittels und Säuren oder Basen als Katalysatoren.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), wobei R einen Rest der Formel (IV) bedeutet, mit der Maßgabe, daß bis zu $z-1$ der Reste R in Formel (I) auch Reste der Formel $-O-SiR'_3$ sein können, durch Umsetzung von Silicaten der Formel (XII)



worin

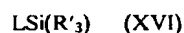
W gleiche oder verschiedene C_1 - bis C_4 -Alkylreste und z 6, 8 oder 10, vorzugsweise die Zahl 8 bedeuten, mit Verbindungen der Formeln (XIII)



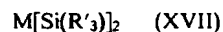
und/oder



gegebenenfalls im Gemisch mit Verbindungen der Formeln (XVI)



und/oder (XVII)

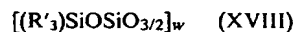


wobei in den obigen Formeln (XIII), (XIV), (XVI) und (XVII)

L einen einwertigen Rest, nämlich eine Hydroxylgruppe, ein Halogenatom oder eine gegebenenfalls durch bis zu zwei Alkylreste mit jeweils bis zu 12 C-Atomen substituierte Aminogruppe;

M einen zweiwertigen Rest, nämlich eine gegebenenfalls durch einen Alkylrest mit bis zu 12 C-Atomen substituierte Iminogruppe, eine Gruppe der Formel $-O-$ oder $-NH-CO-NH-$ bedeuten und R' und Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), wobei R einen Rest der Formel (IV) bedeutet, und z für die Zahl 8 oder 10 steht, mit der Maßgabe, daß bis zu $z-1$ der Reste R in Formel (I) auch Reste der Formel $-O-SiR'_3$ sein können, durch Umsetzung von Silicaten der Formel (XVIII)



worin R' die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und w für die Zahl 8 oder 10 steht,

mit einer oder mehreren Verbindungen der in Anspruch 7 beschriebenen Formeln (XIII) und/oder (XIV).

9. Verwendung von Organohexasilsesquioxanen, Organooctasilsesquioxanen und/oder Organodecasilsesquioxanen, deren Organogruppen olefinisch ungesättigt sind oder direkt an Silicium- oder Schwefelatome gebundene Wasserstoffatome und/oder direkt an Silicium gebundene Alkoxygruppen enthalten, als Vernetzungsmittel für Polymere, insbesondere für Silikone.

— Leerseite —